

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年5月27日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/044033 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 64/06,  
C08K 5/3437, C08L 69/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014458

(22) 国際出願日: 2003年11月13日 (13.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-330413

2002年11月14日 (14.11.2002)	JP
特願2003-111270 2003年4月16日 (16.04.2003)	JP
特願2003-315229 2003年9月8日 (08.09.2003)	JP
特願2003-321150 2003年9月12日 (12.09.2003)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人化成株式会社 (TEIJIN CHEMICALS, LTD.) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町 1丁目 2番 2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 幸紀 (IKEDA, Koki) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町 1丁目 2番 2号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP). 徳田 俊正 (TOKUDA, Toshimasa) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町 1丁目 2番 2号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP). 首藤 弘 (SHUTO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町 1丁目 2番 2号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP). 松井 学 (MATSUI, Manabu) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町 1丁目 2番 2号 帝人化成株式会社内

Tokyo (JP). 三宅 利往 (MIYAKE, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町 1丁目 2番 2号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP). 丹藤 和志 (TANDO, Kazushi) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町 1丁目 2番 2号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区 四谷四丁目 3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYCARBONATE COPOLYMER, RESIN COMPOSITION, AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: ポリカーボネート共重合体、樹脂組成物および成形品

(57) Abstract: A polycarbonate copolymer (A) formed from monomers including an aromatic dihydroxy ingredient comprising, based on the whole aromatic hydroxy ingredient, 5 to 95 mol% dihydroxy compound (1) of a specific structure containing a fluorene skeleton and 95 to 5 mol% ordinary dihydroxy compound (2) of the bisphenol type, the copolymer (A) having a fluorene-9-on content of 15 ppm or lower; and a polycarbonate composition comprising 100 parts by weight of the copolymer (A) and 0.01 to 5 parts by weight of an ultraviolet absorber (B). The polycarbonate copolymer and composition are excellent in light resistance and heat resistance.

(57) 要約: 全芳香族ヒドロキシ成分中の5~95モル%が特定構造のフルオレン骨格含有ジヒドロキシ化合物(1)および95~5モル%が通常のビスフェノールタイプのジヒドロキシ化合物(2)である芳香族ジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体(A)であって、該共重合体中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量が15ppm以下であるポリカーボネート共重合体(A)並びにその共重合体(A)100重量部に対して紫外線吸収剤(B)を0.01~5重量部配合してなるポリカーボネート組成物。耐光性および耐熱性に優れたポリカーボネート共重合体とその組成物が提供される。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/044033 A1

## 明 細 書

## ポリカーボネート共重合体、樹脂組成物および成形品

## 5 発明の詳細な説明

## 技術分野

本発明は、ポリカーボネート共重合体、それを含む樹脂組成物および成形品に関する。さらに詳しくは、耐光性並びに耐熱性に優れたポリカーボネート共重合体、それを含む樹脂組成物およびそれから形成された成形品に関する。

- 10 さらに具体的に云えば、本発明は透明性に優れた成形品を得ることができ、かつ高温環境下において色相の安定性に優れ耐光性に優れた成形品を与えるポリカーボネート共重合体、それを含む樹脂組成物およびそれからの成形品への利用に関する。

## 背景技術

- 15 従来、ビスフェノールAにカーボネート前駆物質を反応させて得られるポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、機械的特性、寸法安定性が優れているがゆえにエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に広く使用されている。特に透明性に優れることから光学材料としての用途も多く、近年耐熱性を要求される照明カバーやグローブ、電子部品材料やLED用レンズ、プリズム、ハードディスク
- 20 スクキャリア、液晶ディスプレイの液晶基板用フィルムや位相差フィルム用途など耐熱性の要求される用途にも検討されている。これらの場合、通常ビスフェノールAからのポリカーボネート樹脂では、例えば液晶ディスプレイに用いるフィルムの場合配向膜形成プロセスや電極形成プロセス等で180℃以上の高温処理を要し、その耐熱性が不足するという問題がある。また、照明カバーやグロー
- 25 プに用いる場合も、近年照明の発光輝度の上昇による発熱量の増大もあり、従来のポリカーボネートでは耐熱性に問題があった。

ポリカーボネートの耐熱性を向上するためには、一般的に嵩高い動きにくい構造を有するビスフェノール類を用いる方法があり、種々のポリカーボネートが提

案されている。中でも特定のフルオレン骨格を有するポリカーボネートが提案されている（例えば特開平 6-25401 号公報、特開平 7-52271 号公報、特開平 11-174424 号公報および特開平 11-306823 号公報）。しかしながら、これらフルオレン骨格を有するポリカーボネートは、耐熱性に優れているものの、成形して得られた成形品の初期色相が強い黄色味を有しているため、光学用途や外装用途に使用する場合に、その色相の改善が要求されていた。

さらにフルオレン骨格を有するポリカーボネートは、成形後において、紫外線照射により非常に劣化しやすく、また黄変しやすいために、光学部品や外装部品に使用する場合、用途が限られていた。

- 10 一方、通常のビスフェノール A からのポリカーボネートの紫外線による劣化や黄変を防止するために、例えばベンゾトリアゾール系またはベンゾフェノン系紫外線吸収剤を樹脂に添加すること（特開平 11-35815 号公報）またはベンゾオキサジノン系紫外線吸収剤を樹脂に添加すること（特開昭 59-12952 号公報）が提案されている。これら紫外線吸収剤の使用は、通常のビスフェノール A からのポリカーボネート成形品に対して、紫外線による劣化防止効果は、その吸収剤の種類および量に依存して、或る程度有していた。しかしながら前記フルオレン骨格を有するポリカーボネートは、前記したように、成形後の初期色相が黄味を有していることに加えて、紫外線によって劣化しやすい構造を有しているため、紫外線吸収剤の種類および量の選択に制限があった。例えば、フルオ
- 15 レン骨格を有するポリカーボネートに紫外線吸収剤を添加した場合、その種類によって耐光性を改善するに十分な大量の紫外線吸収剤を加えると成形品に成形不良や着色が生じたり、樹脂の耐熱性が劣化することがあった。
- 20

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- 25 そこで本発明の第 1 の目的は、比較的良好な耐熱性および複屈折率を有するフルオレン骨格を有するポリカーボネートの成形において、成形初期の色相を改善することにある。

本発明の第 2 の目的は、フルオレン骨格を有するポリカーボネートの成形後の

成形品において、紫外線に対して劣化や黄変の少ない樹脂および樹脂組成物を提供することにある。

本発明の第3の目的は、フルオレン骨格を有するポリカーボネートの成形品において、紫外線に対してもまた熱に対しても物性の低下や色相の劣化が極めて少ない樹脂および樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、フルオレン骨格を有するポリカーボネートから形成された透明性、複屈折率、耐熱性、機械的物性および寸法安定性に優れた成形品、殊に光学物品を提供することにある。

本発明者らの研究によれば、フルオレン骨格を有するポリカーボネートは、フルオレン骨格を有する2価フェノール原料中に存在するか或いはこの2価フェノールが重合反応中において、副反応により生起する特定の不純物が樹脂の成形において初期色相の原因となることが判明した。すなわち、重合反応により得られたポリカーボネート中に、フルオレン-9-オンが不純物として一定割合以上存在すると、成形後の初期色相が低下し、さらに成形品は紫外線に対して物性の低下および黄変に著しい影響を与えることが判明した。

一方ポリカーボネート中のフルオレン-9-オンの含有量を一定割合以下とするためには、原料としてのフルオレン骨格を有する2価フェノールとして、フルオレン-9-オンの含有量が少ないものを使用するか、フルオレン-9-オンを精製除去して使用すること、その上重合においても2価フェノールの副生によりフルオレン-9-オンが可及的に生成しない条件を採用すべきであることが判明した。

さらに本発明者らの研究によれば、フルオレン-9-オンの含有量が一定割合以下のポリカーボネートは、その成形後の初期色相が優れていること以外に、成形後の成形品の熱や紫外線に対しても色相の変化が少ないこと、さらに紫外線吸収剤の添加によってフルオレン骨格からのフルオレン-9-オンの発生が一層抑制されることが見出された。このことは、樹脂中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量が一定割合以下であることによって、熱や紫外線に対してフルオレン骨格からのフルオレン-9-オンの新たな発生が抑制される効果があるものと考

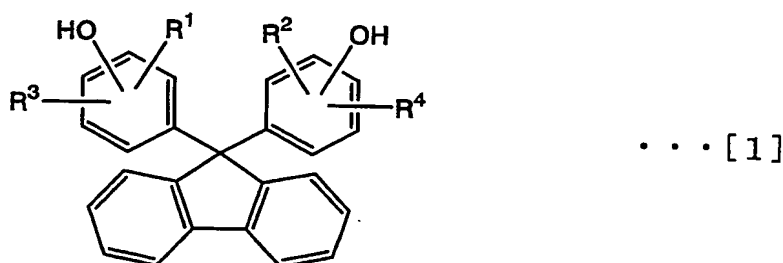
えられる。

課題を解決するための手段

本発明の前記目的は、かかる知見に基いて達成された。

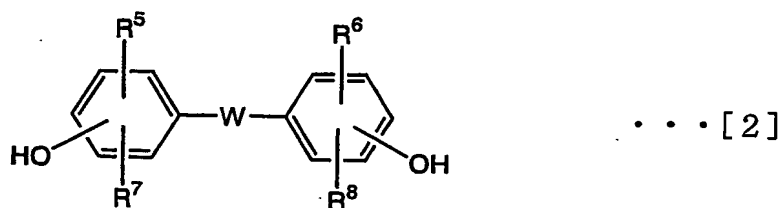
すなわち、本発明によれば、全芳香族ジヒドロキシ成分中 5 ～ 95 モル％が下

5 記一般式〔1〕で表わされるフルオレン骨格含有ジヒドロキシ化合物（1）、



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ～ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、またはハロゲン原子である。〕 および

10 95 ～ 5 モル％が下記一般式〔2〕で表わされるジヒドロキシ化合物（2）



〔式中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ～ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、Wは単結合、炭素原子数 1 ～ 20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO<sub>2</sub>、COまたはCOO基である。〕

である芳香族ジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体（A）であって、該ポリカーボネート共重合体中に含有されるフルオレン-9-オンの含有量が 15 ppm 以下であることを特徴とするポリカーボネート共重合体およびこの

共重合体から形成された成形品が提供される。

さらに本発明によれば、前記フルオレン-9-オンの含有量が15ppm以下であるポリカーボネート共重合体（A）100重量部および紫外線吸収剤（B）0.01～5重量部よりなるポリカーボネート組成物およびそれから形成された

5 成形品が提供される。

以下本発明のポリカーボネート共重合体、それを含む樹脂組成物およびそれらから形成された成形品についてさらに具体的に説明する。

本発明のポリカーボネート共重合体は、それを構成する芳香族ジヒドロキシ成分として、前記式〔1〕で示されるフルオレン骨格含有ジヒドロキシ化合物が全

10 芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル%、好ましくは10～90モル%、さらに好ましくは15～80モル%である。5モル%未満の場合、本発明の目的である耐熱用材料として不満足な性質となり好ましくない。

最も好ましい範囲は前記式〔1〕で示されるジヒドロキシ成分が30～75モル%である。

15 前記式中、 $R^1 \sim R^4$ は独立して水素原子またはメチル基であるのが好ましく、殊に $R^1$ および $R^2$ が水素原子でありかつ $R^3$ および $R^4$ がメチル基であるのが特に好ましい。

9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン類としては、例えば9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）フルオレン、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル）フルオレン、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル）フルオレン等が挙げられ、中でも9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）フルオレンが好ましい。

20

本発明のポリカーボネート共重合体において用いられる上記一般式〔2〕で示される他のジヒドロキシ成分としては、通常芳香族ポリカーボネートのジヒドロキシ成分として使用されているものであればよく、例えばハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ビフェノール、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）、

25

2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールC)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン(ビスフェノールM)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサンなどが挙げられ、なかでもビスフェノールA、ビスフェノールC、ビスフェノールZ、ビスフェノールMが好ましく、特にビスフェノールAが好ましい。

ポリカーボネート共重合体は、そのポリマー0.7gを塩化メチレン100mlに溶解した溶液での20℃における比粘度が0.2~1.2の範囲が好ましく、0.25~1.0の範囲がより好ましく、0.27~0.80の範囲がさらに好ましい。比粘度が上記範囲内であれば成形品やフィルムの強度が十分強く、熔融粘度および溶液粘度が適当で、取り扱いが容易であり好ましい。

本発明のポリカーボネート共重合体は、通常ポリカーボネートを製造するそれ自体公知の反応手段、例えば芳香族ジヒドロキシ成分にホスゲンや炭酸ジエステルなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法により製造される。次にこれらの製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。

カーボネート前駆物質として、例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤および溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物またはピリジンなどのアミン化合物が用いられる。溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩などの触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0~40℃であり、反応時間は数分~5時間である。

カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応は、不

活性ガス雰囲気下、所定割合の芳香族ジヒドロキシ成分を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点などにより異なるが、通常120～300℃の範囲である。反応はその初期から減圧に

5 して生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。

また、反応を促進するために通常エステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。前記エステル交換反応に使用される炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス（ジフェニル）カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

10 本発明のポリカーボネート共重合体は、その重合反応において、末端停止剤として通常使用される単官能フェノール類を使用することができる。殊にカーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する反応の場合、単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られた芳香族ポリカーボネート共重合体は、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。

かかる単官能フェノール類としては、芳香族ポリカーボネート樹脂の末端停止剤として使用されるものであればよく、一般にはフェノール或いは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式で表される単官能フェノール類を示すこと

20 ができる。



〔式中、Aは水素原子、炭素数1～9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはアリールアルキル基であり、rは1～5、好ましくは1～3の整数である。〕

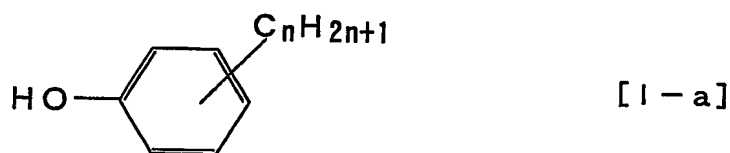
25 前記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙



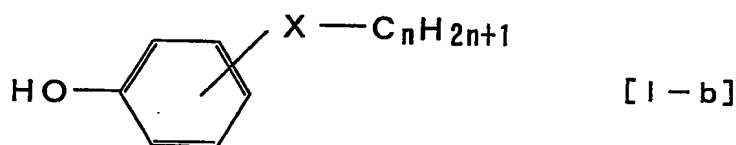
げられる。

また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基或いは脂肪族エステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類を使用することができ、これらを用いて芳香族ポリカーボネート共重合体の末端を封鎖すると、これらは末端停止剤または分子量調節剤として機能するのみならず、樹脂の熔融流動性が改良され、成形加工が容易となるばかりでなく、物性も改良される。特に樹脂の吸水率を低くする効果があり、好ましく使用される。これらは下記一般式 [I-a] ~ [I-h] で表される。

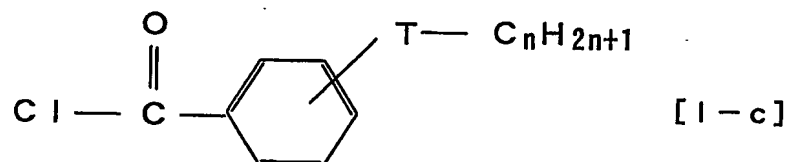
10



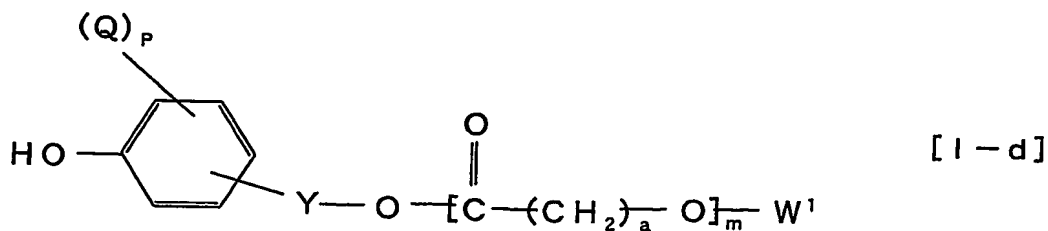
15

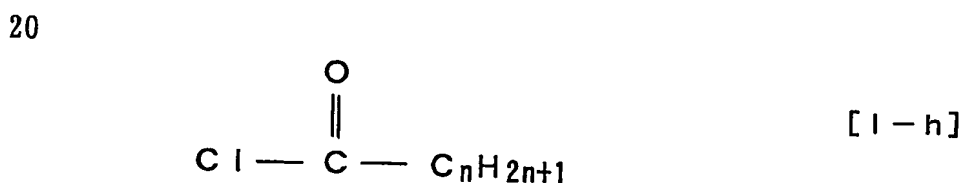
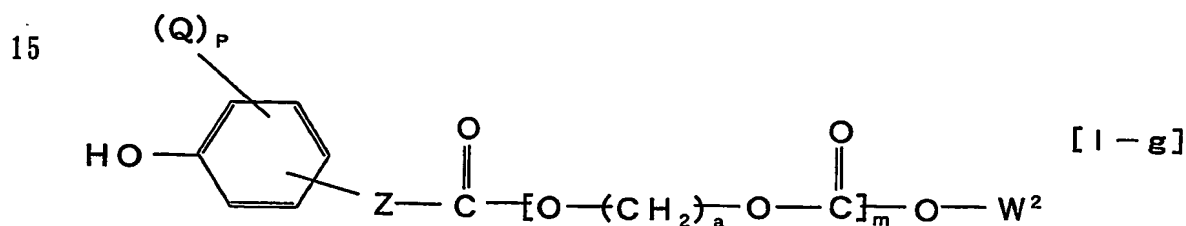
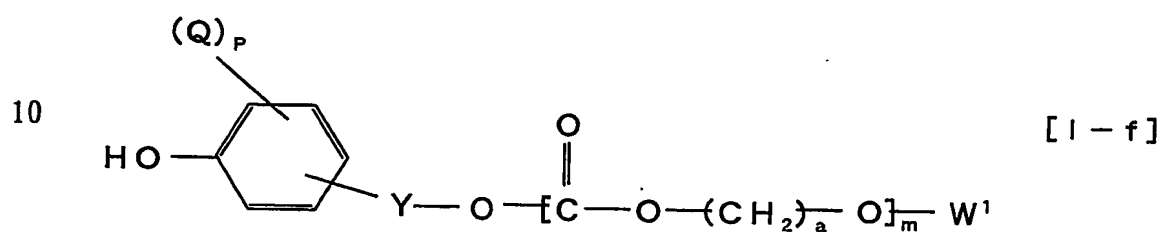
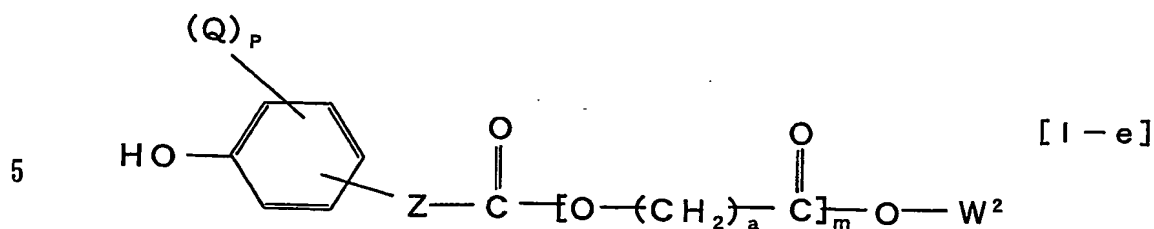


20



25





- 25 [前記一般式 [I-a] ~ [I-h] 中、Xは-R-O-、-R-CO-O-または-R-O-CO-である、ここでRは単結合または炭素数1~10、好ましくは1~5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、Tは単結合または上記Xと同様の結合を示し、nは10~50の整数を示す。

Qはハロゲン原子または炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基を示し、pは0～4の整数を示し、Yは炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、W<sup>1</sup>は水素原子、 $-\text{CO}-\text{R}^{17}$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{18}$ またはR<sup>19</sup>である、ここでR<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>は、それぞれ炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。

aは4～20、好ましくは5～10の整数を示し、mは1～100、好ましくは3～60、特に好ましくは4～50の整数を示し、Zは単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、W<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。]

これらのうち好ましいのは、[I-a] および [I-b] の置換フェノール類である。この [I-a] の置換フェノール類としては、nが10～30、特に10～26のものが好ましく、その具体例としては、例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノールなどを挙げることができる。

また、[I-b] の置換フェノール類としてはXが $-\text{R}-\text{CO}-\text{O}-$ であり、Rが単結合である化合物が適当であり、nが10～30、特に10～26のものが好適であって、その具体例としては、例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

前記一般式 [I-a] ～ [I-g] で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライドにおいて置換基の位置は、p位またはo位が一般的に好ましく、その両者の混合物が好ましい。

前記単官能フェノール類は、得られたポリカーボネート共重合体の全末端に対して少なくとも5モル%、好ましくは少なくとも10モル%末端に導入されることが望ましく、また単官能フェノール類は単独でもしくは2種以上混合して使用してもよい。

5     また、本発明のポリカーボネート共重合体において、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類が、全芳香族ヒドロキシ成分の60モル%以上である場合は、樹脂の流動性が低下することがあり、そのため前記一般式[I-a] ~ [I-g]で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライド類を末端停止剤として使用することが好ましい。

10    本発明のポリカーボネート共重合体は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸あるいはその誘導体を共重合したポリエステルカーボネートであってもよい。また少量の3官能化合物を共重合した分岐ポリカーボネートであってもよい。

15    本発明のポリカーボネート共重合体は、そのガラス転移点が150℃以上が好ましく、160℃以上がより好ましく、165℃~210℃の範囲がさらに好ましい。

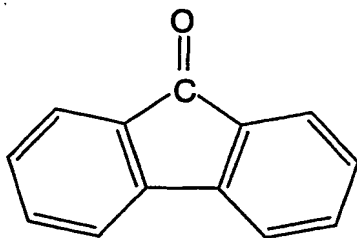
20    本発明のポリカーボネート共重合体は、フルオレン-9-オンの含有量が15 ppm以下であり、5 ppm以下がより好ましい。フルオレン-9-オンの含有量が15 ppmを超えると、目的とする優れた色相を有するb値の極めて小さい芳香族ポリカーボネート共重合体は得られず好ましくない。またフルオレン-9-オンは該芳香族ポリカーボネート共重合体を溶液状態もしくは熔融状態とした場合に色相悪化を誘発させる働きを持っており、このことから、該フルオレン-9-オンの含有量は15 ppmを超えるべきではない。

25    本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、前述したように通常の芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するそれ自体公知の反応手段、例えば芳香族ジヒドロキシ成分にホスゲンや炭酸ジエステルなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法により製造される。ただし、本発明のフルオレン-9-オンの含有量が15 ppm以下のポリカーボネート共重合体を得るためには下記に記載するように、

いくつかの方法および手段が採用されることが望ましい。

ポリカーボネート共重合体中の不純物としてのフルオレン-9-オンは下記化学式で示される化合物である。

5



10

このフルオレン-9-オンは、ポリカーボネート共重合体を得るための原料である前記フルオレン骨格含有ジヒドロキシ化合物[I]に由来して混入するか発生する不純物である。すなわち、フルオレン-9-オンは原料としてのジヒドロキシ化合物[I]中に不純物として含まれていたか或いは重合中にその化合物[I]から副生する化合物である。

15

従って原料としてのジヒドロキシ化合物[I]は、フルオレン-9-オンの含有量が可及的に少ないものを使用すべきである。その含有量の上限は、ジヒドロキシ化合物[I]の共重合割合や重合条件などに左右される。通常原料のジヒドロキシ化合物[I]は、フルオレン-9-オンの含有量が20 ppm以下、好ましくは10 ppm以下、特に好ましくは5 ppm以下のものを使用すべきである。

20

フルオレン-9-オンの含有量は少ないほど好ましいが、ポリカーボネート共重合体の原料からの混入および加熱成形時の副生によって微量の混入は避けられない。従って約0.1 ppm以上の含有量は避けられない。

ポリカーボネート共重合体中のフルオレン-9-オンは原料から混入する以外に、重合中にもジヒドロキシ化合物[I]に由来して副反応により発生することが判明した。従ってポリカーボネート共重合体の製造は、原料ジヒドロキシ化合物[I]からのフルオレン-9-オンの副生を出来る限り抑制する条件を採用することが望ましい。

25

本発明者らの研究によれば、フルオレン-9-オンの重合中での発生は（１）ジヒドロキシ化合物を酸結合剤および溶媒に完全に溶解させてからカーボネート前駆物質との反応開始までの時間を一定時間を超えないように制限する方法、および（２）ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆物質との反応および重合反応を5 実質的に分子状酸素の非存在下で実施する方法によって、抑制されることが見出された。これらの方法はいずれか１つの方法でもよいが、２つの方法の採用によって一層効果が顕著となる。以下、これらの方法についてさらに具体的に説明する。

カーボネート前駆物質として、例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤および溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物またはピリジンなどのアミン化合物が用いられる。溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩などの触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0～40℃であり、反応時間は数分～5時間である。15

該反応において、芳香族ジヒドロキシ化合物を酸結合剤および溶媒に完全溶解させてから、カーボネート前駆物質との反応開始までの時間は1時間以内であることが望ましく、30分以内であることがより好ましい。反応開始までの時間が1時間を超えると、フルオレン骨格含有ジヒドロキシ化合物[I]は一部分解し、20 その結果フルオレン-9-オンが副生してしまうためにその含有量が少ない本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は得られない恐れがある。

前記反応開始までの時間が1時間以内であれば、フルオレン-9-オンの含有量が10ppm以下、好ましくは5ppm以下の芳香族ジヒドロキシ化合物を使用することができる。

25 一方芳香族ジヒドロキシ化合物中のフルオレン-9-オンの含有量が15～25ppmである場合には、前記反応開始までの時間は5分以内とすることが望ましい。

フルオレン-9-オンの副生を抑制する他の方法は、実質的に分子状酸素の非

存在下で重合反応を実施する方法である。ここで“実質的に分子状酸素の非存在下”とは重合反応系内の気相および液相に分子状酸素を存在させないことを意味し、例えば気相および液相の酸素濃度が0.5 ppm以下、好ましくは0.2 ppm以下、更に好ましくは0.1 ppm以下であることを意味する。

- 5 重合反応中の分子上酸素を存在させないために、重合反応系中に窒素ガスを吹込む方法やヒドロサルファイトの如き還元剤を添加する方法が採用される。また、反応容器中に、窒素ガスでシールする方法も分子状酸素の侵入を防止するために有効である。さらに重合反応終了後の精製工程を、窒素ガス雰囲気下を実施することもフルオレン-9-オンの副生を抑制するために効果的である。
- 10 前述したように、フルオレン骨格を有するポリカーボネートは耐熱性および剛性が向上されていることが知られているが、このポリカーボネートは、重合反応により着色しやすく、また成形によっても着色が起こり、成形品の色相に、黄味を帯びている。そのためフルオレン骨格を有するポリカーボネートの成形品はその光学用途に対して色相の改善が強く要望されていた。
- 15 前述した本発明のポリカーボネート共重合体は、不純物としてのフルオレン-9-オンの含有量が極めて少なく、色相が改善されたものである。すなわち本発明のポリカーボネート共重合体からの成形品は、黄味は極めて弱く、つまり後述するb値の値が極めて小さく、光学用途の利用価値が増大することが期待される。
- かくして本発明によればフルオレン骨格を有するポリカーボネート共重合体の
- 20 5 gを塩化メチレン50 mlに遮光状態にて溶解した溶液を光路長30 mmで測定されたb値が5.0以下であるポリカーボネート共重合体が提供される。
- ポリカーボネート共重合体のb値は色相の黄味の目安であり、その値が小さい程黄味は弱くなる。本発明のポリカーボネート共重合体のb値は5.0以下であり、好ましくは、4.5以下であり、最も好ましくは3.5以下である。このb
- 25 値はポリカーボネート共重合体中のフルオレン-9-オンの含有量を15 ppm以下とすることにより達成しうるが、さらに共重合体中の(a)不純物としての硫黄または硫黄化合物の含有量を一定量以下とする。或いは(b)共重合体の末端クロロホーメート基に基づく塩素含有量および末端水酸基(OH)の含有量を

一定量以下とすることにより、ポリカーボネート共重合体成形品のb値をさらに小さくすることができる。

かくして本発明によれば、下記(a)および(b)のポリカーボネート共重合体が提供される。

- 5 (a) 硫黄または硫黄化合物含有量が硫黄原子として50ppm以下であるフルオレン骨格を有するポリカーボネート共重合体。

(b) その共重合体の末端クロロホーメート基に基づく塩素含有量が10ppm以下でありかつ末端水酸基(OH)の含有量が250ppm以下であるフルオレン骨格を有するポリカーボネート共重合体。

- 10 前記(a)または(b)の条件は、それぞれを満足してもよいが(a)および(b)の両方の条件を満足することにより一層ポリカーボネート共重合体成形品のb値が小さくなる。また(a)または(b)の条件を満足することにより、共重合体の耐熱性および剛性はより優れたものとなる。

- 前記(a)の条件において不純物としての硫黄または硫黄化合物を減少させる  
15 ためには製造工程において硫黄または硫黄化合物の混入や溶出が起こらないような手段を講じることが必要である。例えば、コークスを原料にホスゲンを製造する場合、コークス中の硫黄成分がホスゲン中に混入するため、硫黄成分が少ないコークスを用いるか、生成した一酸化炭素をアルカリ処理して発生した硫黄成分を除去することが必要である。また、ビスフェノールのアルカリ水溶液の着色を  
20 防ぐ目的でヒドロサルファイトのような硫黄系還元剤を使用する場合、使用量を必要十分量まで低減させることが必要である。しかし、本発明の共重合体の場合、着色防止のため上記硫黄系還元剤を過剰に添加する必要があり、そのため過剰分を水溶性化合物まで酸化させてから水洗除去することが必要である。また、  
25 ッキン等の材質は硫黄の含有量及び溶出量の少ないものを使用することも必要である。

ポリカーボネート共重合体の製造に用いられるホスゲンは、硫黄化合物含有量が5ppm以下であるのが好ましい。硫黄化合物含有量はさらに好ましくは1p



ppm以下、さらに好ましくは0.5 ppm以下であり、0.05 ppm以下が最も好ましい。

上記のホスゲン製造に用いる一酸化炭素は、硫黄化合物含有量が10 ppm以下、好ましくは5 ppm以下、更に好ましくは0.5 ppm以下である。

- 5 硫黄化合物が10 ppm以下の一酸化炭素は、コークスと酸素を反応させて得られた一酸化炭素を、例えば、Cu、Cr、V、Mo等の金属酸化物および／または金属塩を添着した活性炭または活性アルミナ等に接触せしめ、次いでカセイソーダ水溶液に接触せしめる方法やカセイソーダ水溶液に接触せしめた後に活性アルミナに接触せしめる方法等によって得られる。
- 10 前記(b)の条件を満足するポリカーボネート共重合体はポリマー末端のクロロホーマート基に基づく塩素量が10 ppm以下であり、かつポリマー末端の水酸基量が250 ppm以下である。ポリマー末端のクロロホーマート基に基づく塩素量は5 ppm以下が好ましく、2 ppm以下がより好ましい。また、ポリマー末端の水酸基量は200 ppm以下が好ましく、100 ppm以下がより好ましい。
- 15 しい。ポリマー末端のクロロホーマート基に基づく塩素原子量が10 ppmを超え、かつポリマー末端の水酸基量が250 ppmを超えると、ポリカーボネート共重合体の色相が悪くなると共に、金属類を腐食させたり、ポリカーボネート共重合体の劣化を促進するので好ましくない。

- 前記したように、本発明のフルオレン-9-オンの含有量が15 ppm以下であるポリカーボネート共重合体(A)は、成形直後の成形品の色相が優れたものであり、さらに成形品は紫外線に対しても劣化や黄変が少ないものである。
- 20

- 本発明者らの研究によれば、前記ポリカーボネート共重合体(A)に紫外線吸収剤(B)を添加した組成物からの成形品は、そのポリカーボネート共重合体(A)中のそのフルオレン構造からのフルオレン-9-オンの発生が抑制され、成形品
- 25 の劣化や黄変が一層抑制されることが判明した。

かくして本発明によれば、前記フルオレン-9-オンの含有量が15 ppm以下であるポリカーボネート共重合体(A)100重量部および紫外線吸収剤(B)0.001~5重量部よりなるポリカーボネート組成物およびそれから形成され

た成形品も提供される。

前記ポリカーボネート組成物に添加される紫外線吸収剤は、ポリカーボネート樹脂中に均質に分散しうるものでありかつ成形条件下において安定であるものが望ましい。特にポリカーボネートに紫外線吸収剤として配合されているものであ

5 ればよい。

本発明で用いられる紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾオキサジン系紫外線吸収剤またはベンゾフェノン系紫外線吸収剤が使用される。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ  
10 -5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-  
-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェ  
ニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert  
-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert  
-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチ  
15 ル-5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾ  
ール、2, 2'-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-  
6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロ  
キシ-3', 5'-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾ  
トリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-アミル-2'-ヒドロキシフェ  
20 ニル)ベンゾトリアゾール、5-トリフルオロメチル-2-(2'-ヒドロキシ-  
3-(4-メトキシ- $\alpha$ -クミル)-5-tert-ブチルフェニル)-2H-  
ベンゾトリアゾール、3-フェニル-7-(4'-メチル-5'-n-ブチル-  
2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)クマリン、3-フェニル-7-(2H-  
ナフト[1, 2-d]-トリアゾール-2-イル)クマリン等が挙げられる。

25 なかでも2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒド  
ロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-  
ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、  
2-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)-

5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)が好ましく、更に2, 2'-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)が好ましい。

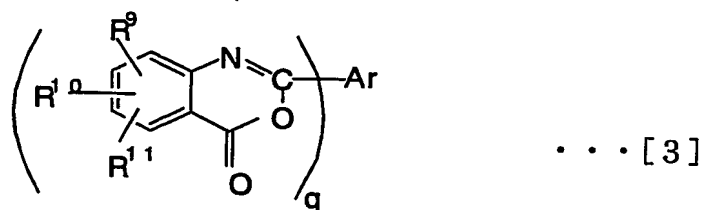
トリアジン系の紫外線吸収剤としては、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]フェノール、7-[[4-メトキシ-6-(ジエチルアミノ)-S-トリアジン-2-イル]-アミノ]-3-フェニルクマリン等が好ましい。

10 ベンゾオキサジン系の紫外線吸収剤としては、2-メチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-ブチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-フェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(1-又は2-ナフチル)-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(4-ピフェニル)-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2, 2'-ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-p-フェニレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-m-フェニレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(4, 4'-ジフェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(2, 6又は1, 5-ナフタレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、1, 3, 5-トリス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)ベンゼンなどが挙げられるが、中でも2, 2'-p-フェニレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(4, 4'-ジフェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)が好ましい。

25 ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等が挙げられ、なかでも2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンが好ましい。これらの紫外線吸収剤は単独で用いても、二種以上併用してもよい。

本発明のポリカーボネート組成物に配合される紫外線吸収剤（B）は、それを塩化メチレン中に10mg/Lの濃度で溶解した際の光路長1cmで測定した360nmにおける吸光度（ $A_{360nm}$ ）が0.5以上であり（好ましくは0.6以上）かつ400nmにおける吸光度（ $A_{400nm}$ ）が0.01以下の紫外線吸収剤であるものが特に好適である。

前記した紫外線吸収剤（B）の中で、ベンゾオキサジン系の紫外線吸収剤が好適であり、とりわけ、下記一般式〔3〕で表わされるベンゾオキサジン系の紫外線吸収剤が好ましい。



〔式中、 $R^9 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して水素原子、芳香族炭化水素基を含有してもよい炭素数1～9の炭化水素基またはハロゲン原子を示し、Arは炭素数6～15のq価の芳香族炭化水素基、qは1, 2または3の整数を示す。〕

また紫外線吸収剤（B）は、ポリカーボネート共重合体に配合した場合、その共重合体のガラス転移温度を低下させることがある。従って、紫外線吸収剤（B）は、共重合体のガラス転移温度を大きく低下させないものが望ましい。すなわち、ポリカーボネート共重合体（A）100重量部に対して紫外線吸収剤（B）を2重量部添加した芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のガラス転移温度を $T_g'$ 、紫外線吸収剤を添加していない芳香族ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度を $T_g$ としたとき、

$$T_g - T_g' \leq 5^\circ\text{C}$$

であることが好ましい。低分子量や液状の紫外線吸収剤では、 $T_g$ の低下が大きく、耐熱性を大きく損なってしまうため好ましくない。

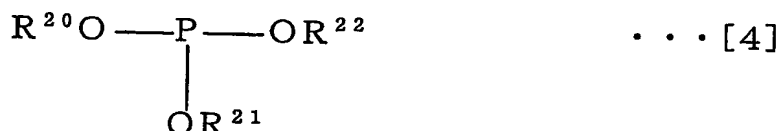
紫外線吸収剤（Ｂ）は、ポリカーボネート共重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．０１～５．０重量部、好ましくは０．０２～３．０重量部配合される。より好ましくは、０．０５～２．５重量部である。

本発明のポリカーボネート共重合体およびポリカーボネート組成物にはポリカーボネートの成形物の物性改定或いは成形性改善のために使用される種々の添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、熱安定剤、酸化安定剤、離型剤、ブルーイング剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、光拡散剤および充填剤などが挙げられる。また他のポリカーボネートや他の熱可塑性樹脂も本発明の目的を損わない範囲で少割合配合することができる。これらの添加剤のうち、熱安定剤、酸化防止剤、離型剤およびブルーイング剤についてその具体例を以下説明する。

#### （１）熱安定剤

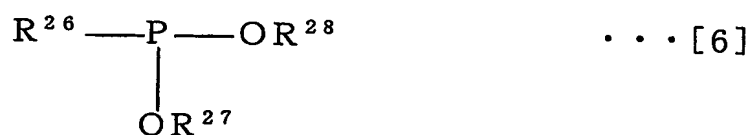
本発明において、熱安定剤としてポリカーボネート共重合体に、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択された少なくとも１種のリン化合物が、その共重合体に対して０．０００１～０．０５重量％の割合で配合することができる。このリン化合物を配合することにより、かかるポリカーボネート共重合体の熱安定性が向上し、成形時における分子量の低下や色相の悪化が防止される。

かかるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択される少なくとも１種のリン化合物であり、好ましくは下記一般式〔４〕～〔７〕よりなる群から選択された少なくとも１種のリン化合物である。

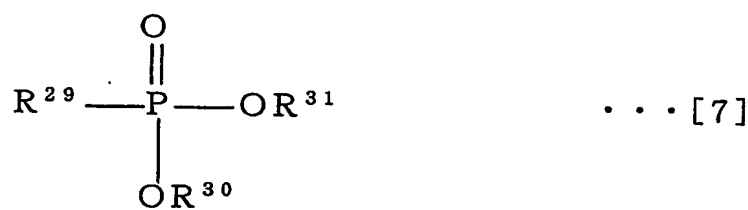




5



10



ここで、 $\text{R}^{20} \sim \text{R}^{31}$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、プロ  
 15 ピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキ  
 シル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタ  
 デシルなどの炭素数1～20のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチルなどの  
 炭素数6～15のアリール基またはベンジル、フェネチルなどの炭素数7～18  
 のアラルキル基を表している。また1つの化合物中に2つのアルキル基が存在す  
 20 る場合は、その2つのアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。

上記〔4〕式で示されるリン化合物としては、例えばトリフェニルホスファイト、  
 トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジtert-ブチル  
 フェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、  
 トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチ  
 25 ルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノ

ブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられ、上記[5]式で示されるリン化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどが挙げられ、上記[6]式で示されるリン化合物としては、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4-ジフェニレンホスホナイトなどが挙げられ、また上記[7]式で示される化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピルなどが挙げられる。なかでも、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリエチルホスフェート、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ビス(2, 4-ジクミルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましく使用される。

かかるリン化合物の配合量は、ポリカーボネート共重合体に対して0.0001~0.05重量%であり、0.0005~0.02重量%が好ましく、0.001~0.01重量%が特に好ましい。

また熱安定剤として前記リン化合物以外にベンゾフラノン系化合物を使用することもできる。ベンゾフラノン系化合物としては、例えば5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラノ-2-オン、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(2, 3-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラノ-2-オンが挙げられる。これらの化合物は単独で用いても、二種以上併用してもよい。

これらの化合物の配合量は、ポリカーボネート共重合体に対して0.0001

～5重量%であり、好ましくは0.001～0.1重量%であり、特に好ましくは0.005～0.05重量%である。

## (2) 酸化防止剤

本発明のポリカーボネート共重合体には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤を示すことができ、具体的には例えばトリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、3,9-ビス{1,1-ジメチル-2-[β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲はポリカーボネート共重合体に対して0.0001～0.05重量%である。

## (3) 離型剤

さらに本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、離型剤として必要に応じて一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステルを加えることもできる。

かかる高級脂肪酸エステルとしては、炭素原子数1～20の一価または多価アルコールと炭素原子数10～30の飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルであるのが好ましい。また、かかる一価または多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステ



アリン酸モノソルピテート、ベヘニン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトール  
モノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、プロピレングリ  
コールモノステアレート、ステアシルステアレート、パルミチルパルミテート、  
ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、2-エチ  
5 ルヘキシルステアレートなどが挙げられ、なかでもステアリン酸モノグリセリド、  
ペンタエリスリトールテトラステアレートが好ましく用いられる。

かかるアルコールと高級脂肪酸とのエステル配合量は、該芳香族ポリカーボ  
ネート共重合体に対して0.01~2重量%が好ましく、0.015~0.5重量%  
がより好ましく、0.02~0.2重量%がさらに好ましい。配合量がこの範囲内  
10 であれば離型性に優れ、また離型剤がマイグレートし金属表面に付着すること  
なく好ましい。

#### (4) ブルーイング剤

本発明のポリカーボネート共重合体中にブルーイング剤を配合してもよく、か  
かるブルーイング剤としては、例えばバイエル社製のマクロレックスバイオレッ  
15 ト、三菱化学(株)製のダイアレジンバイオレット、ダイアレジンブルー、サン  
ド社製のテラゾールブルー等が挙げられ、最も好適なものとしてマクロレックス  
バイオレットが挙げられる。これらのブルーイング剤は好ましくは0.1~3 p  
pm、より好ましくは0.3~2.5 ppm、最も好ましくは0.5~2.2 p  
pmの濃度でポリカーボネート共重合体中に配合される。

20 本発明のポリカーボネート共重合体(A)に紫外線吸収剤を配合した組成物は、  
ポリカーボネート共重合体(A)中においてフルオレン-9-オンの副生を抑制  
する効果を奏することができ、その組成物からの成形品は熱劣化および黄変に対  
して強い抵抗性を有している。

このように紫外線吸収剤(B)は、ポリカーボネート共重合体中に均密に配合  
25 することによってその効果が顕著に達成されるが、紫外線吸収剤(B)は、ポリ  
カーボネート共重合体の成形品の表面に、表皮層として被覆することによっても  
その効果が得られることが見出された。

かくして本発明によれば、フルオレン-9-オンを15 ppm以下含有するポ

リカーボネート共重合体 (A) の成形品の表面に、紫外線吸収剤 (B) を含むポリマー層を被覆した成形品 (被覆成形品という) も提供される。

この被覆成形品においてポリマー層の厚みは、 $1.0\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $2.0\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ が適当である。

- 5 被覆層を形成するポリマー層はポリマー 100 重量部当り紫外線吸収剤 (B) を 0.5 ~ 40 重量部、好ましくは 1 ~ 35 重量部、特に好ましくは 5 ~ 30 重量部を含有することができる。成形品の表面にポリマー層を被覆する方法としては、ポリマーおよび紫外線吸収剤を含む溶液に成形品を浸漬する方法或いは、この溶液を成形品の表面にコートする方法が挙げられる。被覆されるポリマー層は
- 10 透明であることが好ましく、そのためポリマーは透明性を有するものが使用される。かかるポリマーとしては、アクリル系共重合体、ポリオレフィン、ポリエステルなどが挙げられる。またポリマー溶液を作るための溶媒としては、ポリマーを溶解しうるものであればよく、例えば、アルコール、ケトン、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素などが使用される。
- 15 本発明のポリカーボネート共重合体 (A) およびその組成物から成形品を得る方法としては、射出成形、圧縮成形、射出圧縮成形、押し出し成形、ブロー成形等が用いられ、フィルムやシートを製造する方法としては、厚みの均一性に優れ、光学欠点の生じない方法が好ましく、例えば溶剤キャスト法、熔融押出し法またはカレンダー法等が挙げられる。
- 20 本発明のポリカーボネート共重合体の組成物は、紫外線吸収剤 (B) を含まないときのポリカーボネート共重合体 (A) からなる厚み 2 mm の成形板に  $300 \sim 400\ \text{nm}$  の照射強度  $15\ \text{mW}/\text{cm}^2$  の水銀ランプを 7 日間照射後の黄色度 ( $YI$ ) の変化量を  $\Delta YI_0$ 、本発明に使用される紫外線吸収剤 (B) を所定量添加した場合のポリカーボネート共重合体組成物からなる厚み 2 mm の成形板に
- 25  $300 \sim 400\ \text{nm}$  の照射強度  $15\ \text{mW}/\text{cm}^2$  の水銀ランプを 7 日間照射後の黄色度変化を  $\Delta YI_1$  とし、紫外線吸収剤による耐光性改善効果の程度 ( $R_{YI}$ ) を
 
$$R_{YI} = (1 - \Delta YI_1 / \Delta YI_0) \times 100 \quad (\%)$$
 としたとき、

$$R_{YI} \geq 50\%$$

である。本発明の組成における紫外線吸収剤の効果が大きく、また該ポリカーボネート共重合体の組成物は良好な耐光性を示す。

- かかる方法により製造された成形品は耐熱性を要求される各種用途、例えば、
- 5 グレージング用途、自動車ランプレنز、ランプカバー、光学レンズ、プリズム、OHPシート、銘板、表示灯、光導波路、導光板、拡散板等に用いられる。またかかる方法により製造されたフィルムはフラットパネルディスプレイ基板用途としてプラセル基板や位相差フィルムとして好適に用いられる。プラセル基板は未延伸で用いるが位相差フィルムとして用いるためには、最適な複屈折特性を有する
- 10 るよう少なくとも一軸方向に延伸配向して位相差フィルムにする。

#### 実施例

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中、「部」は「重量部」を意味している。なお、評価は下記の方法により実施した。

#### 15 評価項目

(1) ポリマー中のフルオレン-9-オン含有量：

- 試料50mgを5mlのクロロホルム溶媒に溶解し、東ソー（株）TSK-GEL G2000H及びG3000Hカラムを用いて、クロロホルム溶媒にて波長254nmでGPC分析して求めた。具体的には、資料中に予めフルオレン-
- 20 9-オンを定量加えたものについてGPC測定を行い、ピーク面積割合と含有量について相関式を作成し、これを検量線と定めた。なお該相関式は下記式で表される。

$$\text{フルオレン-9-オン含有量 (ppm)} = \text{ピーク面積割合 (\%)} \times 302.7$$

(2) モノマー中のフルオレン-9-オン含有量：

- 25 試料10mgを10mlのアセトニトリルに溶解し東ソー（株）TSK-GEL ODS-80TMカラムを用いて、アセトニトリル/水=6/4の溶媒にて波長254nmでHPLC分析して求めた。

(3) 極限粘度：

ポリマーを塩化メチレンに溶解し20℃の温度で測定した。

(4) フィルムのb値：

ポリマー溶液をガラス板上にキャストイングして得た厚み200μmのフィルムを日立U-3000分光光度計を用いて透過法にて測定した。

5 (5) 比粘度

ポリマー0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し20℃の温度で測定した。

(6) ガラス転移点(T<sub>g</sub>)

10 ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン(株)社製2910型DSCを使用し、40mL/minの窒素気流下、昇温速度20℃/minにて測定した。

(7) 見本板色相

成形した厚さ2mmの見本板の黄色度(YI)を日本電色(株)製分光色彩計SE-2000(光源:C/2)を用いて透過法にて測定した。

15 (8) 耐光性

成形した厚さ2mmの見本板を照射面を変更することなく、光源に400Wの透明水銀灯を用い、300~400nmのUV照射強度15mW/cm<sup>2</sup>、試験温度80℃にて7日間UV照射を行い、試験片を取り出して試験前後の黄色度(YI)変化を日本電色(株)製分光色彩計SE-2000(光源:C/2)を用いて透過法にて評価した。

ここで紫外線吸収剤を添加していない芳香族ポリカーボネート樹脂からなる成形した見本板を用いた試験結果をΔYI<sub>0</sub>、規定量の紫外線吸収剤を添加した芳香族ポリカーボネート樹脂組成物からなる成形見本板を用いた試験結果をΔYI<sub>1</sub>とし、耐光性改善効果の程度(R<sub>YI</sub>)を

25 
$$R_{YI} = (1 - \Delta YI_1 / \Delta YI_0) \times 100 \quad (\%)$$

として示した。

(9) 硫黄含有量：

リガク電機工業社製蛍光X線分析装置にて全元素分析を行い、硫黄原子の

X線強度から換算して求めた。

(10) 粘度平均分子量 ( $M_v$ ):

ポリカーボネート樹脂 0.7 g を塩化メチレン 100 mL に溶解し 20℃  
で測定した比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) を次式に挿入し、ビスフェノール A より得られるポリ  
5 カーボネート樹脂の極限粘度に換算して求めた。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

(但し  $[\eta]$  は極限粘度、 $c = 0.7$ )

(11) 成形片 b 値:

10 日本電色 (株) 色差計 SE 2000 を用いて透過法にて測定 (光源: C/  
2) し、20 枚の測定値の平均値を成形片 b 値とした。

(12) 臭気:

官能検査によって判定した。押出、あるいは成形作業中に硫黄臭を感じた  
ものは「有」、感じなかったものは「無」とした。

15 (13) ハイドロサルファイトの残存量:

日立工業所製分光光度計を用いて UV スペクトルを測定し、315 nm の  
吸光度から換算して求めた。

(14) モノマー純度:

野村化学製 Develosil ODS-MG のカラムにて溶離液アセト  
20 ニトリル/0.2% 酢酸水とアセトニトリルとの混合液を用いて、40℃、28  
0 nm でグラジエントプログラムにて HPLC 分析した。測定は試料 3 mg を 1  
0 mL のアセトニトリルに溶解した溶液を 10  $\mu$ l 注入しておこない、主成分の  
ピーク面積の全ピーク面積に対する割合を % で示した。

(15) 微量塩素量の分析:

25 ポリマー約 0.5 g を精秤し、塩化メチレンを加えて溶解し、これに 4-  
(p-ニトロベンジル) ピリジン (和光純薬製、試薬特級) の 0.5 g/1 塩化  
メチレン溶液を 1 mL 加え全量を 10 mL とした。測定は分光光度計 (日立 (株)  
製 U-3000) を用い 440 nm の波長で吸光度を測定した。これとは別にク

クロロ炭酸フェニル（和光純薬製、試薬特級）の塩化メチレン溶液を用いて検量線を作成し、サンプル中のクロロホーマート基に由来する微量塩素量を定量した。定量限界は塩素量換算で0.2 ppm対固形分であった。

（16）末端水酸基量：

- 5            約0.2 gのポリマーを25 mlのメスフラスコに取り正確に秤量した後、約10 mlの塩化メチレンを加えて溶解する。溶解後、四塩化チタン溶液10 mlと酢酸溶液4 mlを加え、塩化メチレンで標線まで満たす。ここで四塩化チタン溶液は、500 mlのメスフラスコに四塩化チタン20 gと酢酸0.2 gを加え、塩化メチレンで標線まで満たし、酢酸溶液は100 mlのメスフラスコに酢酸10 gを加え、塩化メチレンで標線まで満たして作成した。サンプル溶液はよく振り混ぜた後、水をブランクとして500 nmの吸光度を測定し、水酸基量を算出した。
- 10

（17）全光線透過率：

- ASTM D-1003に準拠して日本電色（株）MDH-300Aを用いて測定した。
- 15

（18）アルミ蒸着曇り：

- 大亜真空技研（株）製真空蒸着装置にて50×90×2 mmの見本板に100 nmのアルミ膜厚に蒸着し、160℃の雰囲気にて24時間放置した後のアルミ膜の変化を観察した。アルミ蒸着膜に曇りが見られた場合×、変化のない場合○とした。
- 20

（19）リフロー耐性：

- 射出成形により作成した厚さ1.0 mm、幅10 mm、長さ20 mmの試験片を120℃で10時間、減圧にて乾燥した。この試験片を赤外線熱風併用タイプのリフロー炉（アサヒエンジニアリング（株）製、TPF-20L）により処理した。加熱の温度パターンは150℃で60秒間加熱した後にピーク温度が250℃で5秒間となるように設定し、リフロー処理後の成形片の色相の変化の有無を目視にて評価した。色相に変化がないものを「○」、変化があるものを「×」とした。
- 25

## (20) モノマー溶液のb値:

試料10gを50mlのエタノールに溶解し光路長30mmの試料管にて日本電色(株)色差計300Aを用いて測定した。

## (21) 平均輝度(1):

- 5        15型直下型バックライトユニットに縦231mm、横321mm、厚さ1~2mmの試験片を組み込み、試験片の9点の輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )をトプコン(株)製の輝度計BM-7で測定し、その平均値を平均輝度とした。

## (22) 輝度ムラ:

上記輝度測定結果の最小輝度と最大輝度の比を輝度ムラとした。

- 10        輝度ムラ(%) = (最小輝度/最大輝度) × 100

## (23) 光拡散性:

上記バックライトユニットに組み込んだ際に、光源である冷陰極が透けて見えないものを○、透けて見えるものを×とした。

## (24) 輝度ムラの変化:

- 15        140℃の高温雰囲気下で使用した場合の輝度ムラの変化のないものを○、変化のあるものを×とした。

## (25) 耐熱性:

試験片を160℃の雰囲気中に24時間放置しても変形のないものを○、変形のあるものを×とした。

- 20        (26) 平均輝度(2):

バックライトユニットに縦100mm、横100mm、厚さ1~2mmの導光板試験片を組み込み、エッジより冷陰極管を照射し、試験片の9点の輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )をトプコン(株)製の輝度計BM-7で測定し、その平均値を平均輝度とした。

- 25        (27) 屈折率: アッペ屈折計を用いて測定した。

## 実施例1

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水190, 500部、2

5 %水酸化ナトリウム水溶液105, 400部を入れ、前記HPLC分析でフル  
オレン-9-オンの含有量が2.1ppmである9,9-ビス(4-ヒドロキシ  
-3-メチルフェニル)フルオレン(以下“BCF”または“ビスクレゾールフ  
ルオレン”と略称することがある)43,560部、2,2-ビス(4-ヒドロ  
5 キシフェニル)プロパン(以下“BPA”または“ビスフェノールA”と略称す  
ることがある)11,260部およびハイドロサルファイト110部を溶解した  
後、20分後に塩化メチレン178,400部を加えた後攪拌下15~25℃で  
ホスゲン22,810部を60分要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、  
p-tert-ブチルフェノール222.2部を塩化メチレン3,300部に溶  
10 解した溶液および25%水酸化ナトリウム水溶液13,200部を加え、乳化後、  
トリエチルアミン40部を加えて28~33℃で1時間攪拌して反応を終了した。  
反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち次いで塩酸酸性にし  
て水洗し、水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで、塩化メチ  
レン相を濃縮、脱水してポリカーボネート濃度が20%の溶液を得た。この溶液  
15 から溶媒を除去して得たポリカーボネートはビスクレゾールフルオレンとビスフ  
ェノールAとの構成単位の比がモル比で70:30であった(ポリマー収率9  
7%)。またこのポリマーの極限粘度は0.675、T<sub>g</sub>は227℃であった。得  
られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は2.3ppmであ  
った。このポリカーボネート溶液を20℃でTダイより移動しているステンレス  
20 板上に流延し、徐々に温度を上げながら塩化メチレンを蒸発し、ステンレス板よ  
り剥離して更に加熱して塩化メチレンを除去して200μmの厚みのフィルムを  
得た。キャストینگ製膜性は良好で、このフィルムのb値は0.6であった。

## 実施例2

実施例1のビスクレゾールフルオレンの使用量を37,200部、ビスフェノ  
ールAの使用量を15,000部とする以外は実施例1と同様にして、ビスクレゾ  
ールフルオレンとビスフェノールAとの構成単位の比がモル比で60:40であ  
るポリマー20%溶液を得た(ポリマー収率98%)。このポリマーの極限粘度は  
0.709、T<sub>g</sub>は218℃であった。得られたポリマー中に含まれるフルオレ



ン-9-オンの含有量は2.1 ppmであった。このポリカーボネート溶液を実施例1と同様にして200  $\mu$ mの厚みのフィルムを得た。キャストニング製膜性は良好で、このフィルムのb値は0.5であった。

### 実施例3

- 5 実施例1のビスフェノールAの代わりに、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン(以下“BPM”または“ビスフェノールM”と略称することがある)17,089重量部用いる以外は実施例1と同様にして、ビスクレゾールフルオレンとビスフェノールMとの構成単位の比がモル比で70:30であるポリマー20%溶液を得た(ポリマー収率97%)。このポリマーの極限粘度は0.671、Tgは209℃であった。得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は2.4 ppmであった。このポリカーボネート溶液を実施例1と同様にして200  $\mu$ mの厚みのフィルムを得た。キャストニング製膜性は良好で、このフィルムのb値は0.6であった。

### 実施例4

- 15 温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水190,500部、25%水酸化ナトリウム水溶液105,400部を入れ、前記HPLC分析でフルオレン-9-オンの含有量が17 ppmである9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン43,560部、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン11,260部およびハイドロサルファイト110部を溶解した後、直ぐに塩化メチレン178,400部を加えた後攪拌下15~25℃  
20 でホスゲン22,810部を60分要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール222.2部を塩化メチレン3,300部に溶解した溶液および25%水酸化ナトリウム水溶液13,200部を加え、乳化後、トリエチルアミン40部を加えて28~33℃で1時間攪拌して反応を終了した。  
25 反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち次いで塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで、塩化メチレン相を濃縮、脱水してポリカーボネート濃度が20%の溶液を得た。この溶液から溶媒を除去して得たポリカーボネートはビスクレゾールフルオレンとビスフ

エノールAとの構成単位の比がモル比で70:30であった(ポリマー収率97%)。またこのポリマーの極限粘度は0.674、T<sub>g</sub>は226℃であった。得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は13ppmであった。このポリカーボネート溶液を実施例1と同様にして200μmの厚みのフィルムを得た。このフィルムのb値は0.9であった。

#### 実施例5

実施例1において窒素を吹き込みながら反応させる事以外は実施例1と同様にして20%のポリカーボネート溶液(ポリマー収率95%)を得た。このポリマーの極限粘度は0.672、T<sub>g</sub>は225℃であった。また得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は1.5ppmであった。このポリカーボネート溶液を実施例1と同様にして200μmの厚みのフィルムを得た。このフィルムのb値は0.3であった。

#### 比較例1

実施例1においてビスクレゾールフルオレンとビスフェノールAとヒドロサルファイトを溶解した後、2時間半以上経過してから塩化メチレンを加えた以外は実施例1と同様にして20%のポリカーボネート溶液(ポリマー収率94%)を得た。このポリマーの極限粘度は0.669、T<sub>g</sub>は223℃であった。また得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は34ppmであった。このポリカーボネート溶液を実施例1と同様にして200μmの厚みのフィルムを得た。このフィルムのb値は1.6であった。

#### 比較例2

実施例3において、ビスクレゾールフルオレンとビスフェノールMとヒドロサルファイトを溶解した後、2時間半以上経過してから塩化メチレンを加えた以外は実施例3と同様にして20%のポリカーボネート溶液(ポリマー収率95%)を得た。このポリマーの極限粘度は0.668、T<sub>g</sub>は209℃であった。また得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は41ppmであった。このポリカーボネート溶液を実施例3と同様にして200μmの厚みのフィルムを得た。このフィルムのb値は1.9であった。

## 比較例 3

芳香族ジヒドロキシ化合物を酸結合剤および溶媒に完全溶解させてからカーボネート前駆物質との反応開始までの時間を30分とした以外は実施例4と同様にして20%のポリカーボネート溶液（ポリマー収率97%）を得た。このポリマーの極限粘度は0.673、T<sub>g</sub>は225℃であった。また得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は31 ppmであった。このポリカーボネート溶液を実施例4と同様にして200 μmの厚みのフィルムを得た。このフィルムのb値は1.6であった。

## 比較例 4

- 10 実施例1と同様な反応装置を用いて、フルオレン-9-オンの含有量が35 ppmであるビスクレゾールフルオレンを用いる以外は実施例1と同様にして20%のポリカーボネート溶液（ポリマー収率95%）を得た。このポリマーの極限粘度は0.674、T<sub>g</sub>は226℃であった。また得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は67 ppmであった。このポリカーボネート溶液を実施例1と同様にして200 μmの厚みのフィルムを得た。このフィルムのb値は2.2であった。
- 15

表 1

	BCF		BPA		BPM		Tg ℃	$\eta$ —	BCFのフタルン-9-オン 含有量 ppm		共重合体のフタルン-9-オン 含有量 ppm		フィルム b 値
	mol%		mol%		mol%								
実施例 1	70		30		0		227	0.675			2.3		0.6
実施例 2	60		40		0		218	0.709			2.1		0.5
実施例 3	70		0		30		209	0.671			2.4		0.6
実施例 4	70		30		0		226	0.674			17.0		0.9
実施例 5	70		30		0		225	0.672			2.1		0.3
比較例 1	70		30		0		223	0.669			2.1		1.6
比較例 2	70		0		30		209	0.668			2.1		1.9
比較例 3	70		30		0		225	0.673			17.0		1.6
比較例 4	70		30		0		226	0.674			35.0		2.2

## 実施例 6～9 および比較例 5～9

これらの実施例および比較例において使用した (a) ポリカーボネート共重合体および (b) 紫外線吸収剤は、下記に示す。

(a) ポリカーボネート共重合体 (PC 樹脂)

## 5 ◎ポリカーボネート共重合体の製造—その 1

10 温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水 19, 580 部、48% 水酸化ナトリウム水溶液 3845 部を入れ、ビスフェノール A 2, 835 部、前記 HPLC 分析でフルオレン-9-オンの含有量が 2.1 ppm であるビスクレゾールフルオレン 1, 175 部およびヒドロサルファイト 8.4 部を溶解した後、20 分後に塩化メチレン 13, 209 部を加えた後、攪拌しながら 18～20℃でホスゲン 2, 000 部を 60 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール 93.2 部と 48% 水酸化ナトリウム水溶液 641 部を加え、さらにトリエチルアミン 2.0 部を添加して 20～27℃で 40 分間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈  
15 して水洗したのち次いで塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、ビスフェノール A とビスクレゾールフルオレンの比がモル比で 80:20 の比粘度が 0.370、Tg が 172℃である薄黄色のポリマー (“EX-PC1” と略する) 4, 250 部を得た (収率 95%)。得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-  
20 オンの含有量は 1.5 ppm であった。

## ◎ポリカーボネート共重合体の製造—その 2

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水 21, 540 部、48% 水酸化ナトリウム水溶液 4, 230 部を入れ、ビスフェノール A 1, 949 部、前記 HPLC 分析でフルオレン-9-オンの含有量が 2.1 ppm であるビスクレゾールフルオレン 3, 231 部およびヒドロサルファイト 10.9 部を溶解  
25 した後、20 分後に塩化メチレン 14, 530 部を加えた後、攪拌しながら 16～20℃でホスゲン 2, 200 部を 60 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール 115.4 部と 48% 水酸化ナトリ

- ウム水溶液 705 部を加え、さらにトリエチルアミン 2.6 部を添加して 20～27℃で 40 分間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち次いで塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、ビス
- 5 フェノール A とビスクレゾールフルオレンの比がモル比で 50 : 50 の比粘度が 0.280、T<sub>g</sub> が 198℃である薄黄色のポリマー（“EX-PC2”と略する）5,500 部を得た（収率 95%）。得られたポリマー中に含まれるフルオレンー 9-オンの含有量は 2.0 ppm であった。

比較のための芳香族ポリカーボネート樹脂の製造

- 10 温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水 19,760 部、48% 水酸化ナトリウム水溶液 4,240 部を入れ、ビスフェノール A 5,010 部、およびハイドロサルファイト 10.0 部を溶解し、塩化メチレン 12,510 部を加えた後、攪拌しながら 18～20℃でホスゲン 2,500 部を 60 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール 14
- 15 8.2 部と 48% 水酸化ナトリウム水溶液 650 部を加え、さらにトリエチルアミン 5.5 部を添加して 20～27℃で 40 分間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して次いで水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、比粘度が 0.368、T<sub>g</sub> が 145℃である白色のビス
- 20 スフェノール A ホモポリマー（“CEX-PC1”と略する）5,380 部を得た（収率 94%）。

(b) 紫外線吸収剤 (UVA)

- ◎ 2,2'-p-フェニレンビス (3,1-ベンゾオキサジン-4-オン) : 竹本油脂 (株) 製 CEi-P (“EX-UVA1”と略する)
- 25 ◎ 2,2'-(4,4'-ジフェニレン)ビス (3,1-ベンゾオキサジン-4-オン) : 合成し使用した (“EX-UVA2”と略する)
- ◎ 1,4-ビス (4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ) ブタン : シプロ化成 (株) 製 シーソーブ 151 (“CEX-UVA1”と略する)

◎2-〔5-クロロ(2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル]-4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製 チヌピン326 (“CEX-UVA2”と略する)

- 各紫外線吸収剤の塩化メチレン中に10mg/Lの濃度で溶解した際の光路長1cmで測定した360nmにおける吸光度( $A_{360nm}$ )および400nmにおける吸光度( $A_{400nm}$ )、さらに紫外線吸収剤を添加していないEX-PC1並びにEX-PC2のガラス転移温度( $T_g$ )、及びEX-PC1並びにEX-PC2100重量部に対して各紫外線吸収剤を2重量部添加した芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のガラス転移温度( $T_g'$ )を表2に示す。

10

表 2

PC樹脂の種類	紫外線吸収剤の種類	$A_{360nm}$	$A_{400nm}$	$T_g$	$T_g'$
		—	—	℃	℃
EX-PC1	EX-UVA1	0.645	0.001	172	169
EX-PC2				198	196
EX-PC1	CEX-UVA2	0.670	0.005	172	170
EX-PC2				198	197
EX-PC1	CEX-UVA1	0.099	0.001	172	166
EX-PC2				198	190
EX-PC1	CEX-UVA2	0.481	0.037	172	167
EX-PC2				198	193

## 15 ポリカーボネート組成物の調製

- 上記で得られたEX-PC1およびEX-PC2に5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラノ-2-オン0.0050%、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト0.050%、ペンタエリスリトールテトラステアレート0.050%を加え、さらに表3記載の各紫外線吸収剤をタンブラーを使用して均一に混合した後、3

20

0 mmφベント付き二軸押出機（神戸製鋼（株）製KTX-30）により、シリンダー温度300℃、10 mmHgの真空度で脱気しながらペレット化し、得られたペレットを120℃で5時間乾燥後、射出成形機（住友重機械工業（株）製SG150U型）を使用して、シリンダー温度320℃、金型温度100℃の条件下で厚さ2 mmの試験用見本板を作成した。各評価結果を表3に示す。

それぞれの比較で明らかな如く本発明のポリカーボネート共重合体と特定の紫外線吸収剤からなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、耐光性が優れていることがわかる。

10

表 3

項目	PC樹脂	UVA	UVA 添加量	Tg	YI	$\Delta YI_0$	$\Delta YI_1$	$R_{YI}$
単位	—	—	wt%	℃	—	—	—	—
実施例 6	EX-PC1	EX-UVA1	0.3	171	1.2	16.5	4.2	75
実施例 7	EX-PC1	EX-UVA1	1.0	168	1.8	16.5	3.1	81
実施例 8	EX-PC2	EX-UVA1	1.0	194	5.7	23.5	7.2	69
実施例 9	EX-PC1	EX-UVA2	1.0	171	2.2	16.5	3.8	77
比較例 5	EX-PC1	—	—	172	1.1	16.5	16.5	0
比較例 6	EX-PC2	—	—	198	5.5	23.5	23.5	0
比較例 7	EX-PC1	CEX-UVA1	0.3	170	1.1	16.5	12.4	25
比較例 8	EX-PC1	CEX-UVA2	0.3	169	12.2	16.5	6.7	59
比較例 9	CEX-PC1	EX-UVA1	0.3	144	0.8	3.5	2.5	29

#### 実施例 10

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水22109部、48%水酸化ナトリウム水溶液3925部を入れ、前記HPLC分析でフルオレン-9-オンの含有量が2.1 ppmである9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(以下“ビスクレゾールフルオレン”と略称することがある)1162部、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下“ビスフェノールA”と略称することがある)2804部およびヒドロサルファイ



ト 1 3 0 部を溶解した後、20分後に塩化メチレン15661部を加えた後攪拌下15～25℃でホスゲン1900部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール92部を塩化メチレン330部に溶解した溶液および48%水酸化ナトリウム水溶液633部を加え、乳化後、

5 トリエチルアミン5部を加えて28～33℃で1時間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して、水相に含まれるハイドロサルファイトの残存量が5ppm以下になるまで水洗を繰り返した。その後、塩酸酸性にしてから再度中性になるまで水洗を行い、脱水後、塩化メチレンを除去してビスクレゾールフルオレンとビスフェノールAとの構成単位の比がモル比で20:

10 80であるポリマーを得た(ポリマー収率97%)。ガラス転移温度( $T_g$ )は165℃、粘度平均分子量( $M_v$ )は18,500であった。得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は1.5ppmであった。このポリマーの硫黄含有量は硫黄原子として12ppmであった。次に、このポリマーにチバスペシャルティケミカルズ社製「Irgafos 168」を0.1重量%添加

15 し、30φ単軸押出機を用いてシリンダー温度300℃で押し出してペレット化し、射出成形機(日本製鋼所(株)製:日鋼アンカー V-17-65型)を用いてシリンダー温度340℃で可塑化後、厚さ2mmの試験片を得た。この時硫黄臭は感じなかった。また試験片のb値は1.4と良好であった。結果を表4に示す。

## 20 実施例 11

実施例10と同様の装置にイオン交換水23272部、48%水酸化ナトリウム3999部を入れ、ビスフェノールA1845部、前記HPLC分析でフルオレン-9-オンの含有量が2.1ppmであるビスクレゾールフルオレン3058部およびハイドロサルファイト140部を溶解した後、20分後に塩化メチレン

25 ン16485部を加え、攪拌下15～20℃でホスゲン1920部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール97部と48%水酸化ナトリウム水溶液666部を加え乳化後、トリエチルアミン5.6部を加えて、28～33℃で1時間攪拌して反応を終了した。生成物を実

実施例 10 と同様に処理してビスクレゾールフルオレンとビスフェノール A の比が  
モル比で 50 : 50 であるポリマーを得た (収率 96%)。ガラス転移温度 ( $T_g$ )  
は 197℃、粘度平均分子量 ( $M_v$ ) は 15,500 であった。得られたポリマ  
ー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は 2.1 ppm であった。このポリ  
5 マーの硫黄含有量は硫黄原子として 11 ppm であった。次に、このポリマー  
にチバスペシャルティケミカルズ社製「Irgafos 168」を 0.1 重量%  
添加し、30φ単軸押出機を用いてシリンダー温度 300℃で押し出してペレッ  
ト化し、射出成形機 (日本製鋼所 (株) 製: 日鋼アンカー V-17-65 型) を  
用いてシリンダー温度 340℃で可塑化後、厚さ 2mm の試験片を得た。この時  
10 硫黄臭は感じなかった。また試験片の b 値は 1.5 と良好であった。結果を表 4  
に示す。

#### 実施例 12

実施例 10 と同様の装置にイオン交換水 35315 部、48%水酸化ナトリウ  
ム 3920 部を入れ、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ピス (4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソ  
15 プロピルベンゼン (ビスフェノール M と略称) 2954.9 部、前記 HPLC 分  
析でフルオレン-9-オンの含有量が 2.1 ppm であるビスクレゾールフルオ  
レン 3228.1 部およびハイドロサルファイト 150 部を溶解した後、20 分  
後に塩化メチレン 12775 部を加え、攪拌下 15~20℃でホスゲン 1946  
部を 60 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチ  
20 ルフェノール 108.5 部と 48%水酸化ナトリウム水溶液 710.5 部を加え  
乳化後、トリエチルアミン 4.55 部を加えて、28~33℃で 1 時間攪拌して  
反応を終了した。このものを実施例 10 と同様に処理してビスフェノール M とビ  
スクレゾールフルオレン構成単位のモル比が 50 : 50 であるポリマーを得た (収  
率 98%)。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 180℃、粘度平均分子量 ( $M_v$ ) は 13,  
25 200 であった。得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量  
は 2.1 ppm であった。このポリマーの硫黄含有量は硫黄原子として 15 ppm  
であった。次に、このポリマーにチバスペシャルティケミカルズ社製「Irg  
afos 168」を 0.1 重量%添加し、30φ単軸押出機を用いてシリンダー

温度 300℃で押し出してペレット化し、射出成形機（日本製鋼所（株）製：日鋼アンカー V-17-65型）を用いてシリンダー温度 340℃で可塑化後、厚さ 2mmの試験片を得た。この時硫黄臭は感じなかった。また試験片の b 値は 1.6 と良好であった。結果を表 4 に示す。

5

表 4

	T <sub>g</sub> (℃)	硫黄含有量 (ppm)	b 値	臭気
実施例 10	165	12	1.4	無
実施例 11	197	11	1.5	無
実施例 12	180	15	1.6	無

### 実施例 13

- 10 温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水 19580 部、48% 水酸化ナトリウム水溶液 4486 部を入れ、前記 HPLC 分析でフルオレン-9-オンの含有量が 2.1 ppm である純度が 99.9% の 9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン 2349.7 部、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 2125.9 部およびハイドロサルファイト 13
- 15 部を溶解した後、20 分後に塩化メチレン 13210 部を加えた後攪拌下 15~25℃でホスゲン 2000 部を 60 分要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール 104.9 部を塩化メチレン 500 部に溶解した溶液および 48% 水酸化ナトリウム水溶液 640.8 部を加え、乳化後、トリエチルアミン 7.4 部を加えて 28~33℃で 1 時間攪拌して反応を終了し
- 20 た。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち次いで塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで、塩化メチレン相を濃縮、脱水してポリカーボネート濃度が 20% の溶液を得た。この溶液から溶媒を除去して得たポリカーボネートはビスクレゾールフルオレンとビスフェノール A との構成単位の比がモル比で 40:60 であった（ポリマー収率

97%)。またこのポリマーの極限粘度は0.312、T<sub>g</sub>は189℃であった。得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は2.0ppmであった。また、ポリマー中のクロロホーマート基に基づく微量塩素量は0.3ppm、水酸基量は70.7ppmであった。このポリマー100部にテトラキス  
5 (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4-ジフェニレンホスホナイトを0.05部、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート0.01部、ステアリン酸モノグリセリド0.05部を混合し、ベント付押出機により押出機温度280~320℃、ダイス温度290~330℃、ベント部の真空度を2.7kPaに保持して、溶融押出し  
10 しペレット化した。このペレットを120℃、4時間乾燥後、50×90×2mmの試験片に射出成形した。得られた成形物の全光線透過率は89%、b値は1.4であった。成形物にアルミ蒸着して加熱処理し、表面状態を目視評価したところ、曇りはなかった。また、リフロー処理後の成形片の色相についても変化がなかった。結果を表5に示す。

#### 15 実施例14

実施例13のビスクレゾールフルオレンの使用量を4111.9部、ビスフェノールAの使用量を1062.9部とする以外は実施例13と同様にしてビスクレゾールフルオレンとビスフェノールAの比がモル比で70:30であるポリマーを得た。このポリマーの比粘度は0.262、T<sub>g</sub>は215℃であった。得ら  
20 れたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は2.3ppmであった。このポリマーを実施例13と同様にしてペレット化し、成形評価した結果を表5に示す。

#### 実施例15

実施例13の前記HPLC分析でフルオレン-9-オンの含有量が2.1ppmであるビスクレゾールフルオレンの純度が99.2%のものを使用する以外は  
25 実施例13と同様にしてビスクレゾールフルオレンとビスフェノールAの比がモル比で40:60であるポリマーを得た。このポリマーの比粘度は0.296、T<sub>g</sub>は189℃であった。得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オン

の含有量は2.0 ppmであった。このポリマーを実施例13と同様にしてペレット化し、成形評価した結果を表5に示す。

表 5

	BCF 純度 (%)	ポリマー組成 (%)		比粘度	Tg (°C)	クロロホーメ ート基に基づ く塩素量 (ppm)	水酸基量 (ppm)	全光線 透過率 (%)	成形片 b値	アルミ 蒸着 り	リフロー 耐性
		BCF	BPA								
実施例 13	99.9	40	60	0.312	189	0.3	70.7	89	1.4	○	○
実施例 14	99.9	70	30	0.262	215	0.6	57.7	89	2.3	○	○
実施例 15	99.2	40	60	0.296	189	5.0	103.2	89	1.6	○	○

## 実施例 16～20

## 合成例 1

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水 246.23 部、48% 水酸化ナトリウム水溶液 415.3 部を入れ、前記 HPLC 分析でフルオレン-9-  
5 -オンの含有量が 2.1 ppm である 9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチル  
フェニル)フルオレン 1936.9 部、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)  
プロパン 272.6 部およびヒドロサルファイト 8 部を溶解した後、20 分後に  
塩化メチレン 1818.8 部を加えた後攪拌下 15～25℃で上記ホスゲン 199  
4 部を 60 分要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチ  
10 ルフェノール 102.5 部を塩化メチレン 330 部に溶解した溶液および 48%  
水酸化ナトリウム水溶液 692.1 部を加え、乳化後、トリエチルアミン 5.8  
部を加えて 28～33℃で 1 時間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物  
を塩化メチレンで希釈して水洗したのち次いで塩酸酸性にして水洗し、水相の導  
電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで、塩化メチレン相を濃縮、脱水  
15 してポリカーボネート濃度が 20%の溶液を得た。この溶液から溶媒を除去して  
得たポリカーボネートはビスクレゾールフルオレンとビスフェノール A との構成  
単位の比がモル比で 30:70 であった(ポリマー収率 97%)。またこのポリマ  
ーの極限粘度は 0.337、T<sub>g</sub> は 190℃であった。得られたポリマー中に含ま  
れるフルオレン-9-オンの含有量は 1.9 ppm であった。このポリマーをポ  
20 リカーボネート A とする。

## 合成例 2

合成例 1 のビスクレゾールフルオレンの使用量を 3171.4 部、ビスフェノ  
ール A の使用量を 1913 部とする以外は合成例 1 と同様にしてビスクレゾール  
フルオレンとビスフェノール A の比がモル比で 50:50 であるポリマー 530  
25 0 部(収率 96%)を得た。このポリマーの比粘度は 0.320、T<sub>g</sub> は 205℃  
であった。得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は 2.  
1 ppm であった。このポリマーをポリカーボネート B とする。

## 合成例 3

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水35315部、48%水酸化ナトリウム水溶液3920部を入れ、前記HPLC分析でフルオレン-9-オンの含有量が2.1ppmである9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン3228.1部、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン2954.9部およびハイドロサルファイト14部を溶解した後、20分後に塩化メチレン12775部を加えた後攪拌下15~25℃で上記ホスゲン1946部を45分要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール108.5部を塩化メチレン330部に溶解した溶液および48%水酸化ナトリウム水溶液710.5部を加え、  
10 乳化後、トリエチルアミン4.55部を加えて28~33℃で1時間攪拌して反応を終了した。このものを合成例1と同様に処理してビスフェノールMとビスクレゾールフルオレン構成単位のモル比が50:50であるポリマーを得た(収率98%)。このものの比粘度は0.250、T<sub>g</sub>は180℃であった。得られたポリマー中に含まれるフルオレン-9-オンの含有量は2.1ppmであった。こ  
15 のポリマーをポリカーボネートCとする。

#### 実施例16~20

合成例1~3で得られたポリカーボネート樹脂にトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを0.05部、オクタデシル-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート0.01部、  
20 ペンタエリスリトールテトラステアレート0.03部を混合し、表6の記載量になるように調整した重量の透明微粒子と蛍光増白剤(日本化薬工業(株)製カヤライトOS)、紫外線吸収剤として2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)を添加混合したものを、ベント付Tダイ押出機により押出機温度280~320℃、ダイス温度290~330℃、ベント部の真空度  
25 を27kPaに保持して、幅1000mmの光拡散板を溶融押し出しし、評価した結果を表6に示す。



表 6

	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8	実施例 1 9	実施例 2 0
厚み(mm)	2	2	2	2	1
P C (重量部)	A 96.5	A 96.5	B 96.5	C 96.5	A 96.5
透明粒子 (重量部)	i 3.5	ii 3.5	i 3.5	i 3.5	i 3.5
蛍光増白剤 (重量部)	なし	0.02	0.02	0.02	0.02
UV吸収剤 (重量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
全光線透過 率(%)	54	56	55	54	70
平均輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	5500	5600	5600	5500	5700
輝度ムラ (%)	91	91	92	92	92
拡散性	○	○	○	○	○
輝度ムラの 変化	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○

i : ローム&ハース製ハロイト EXL-5136 (平均粒径7 $\mu$ m)

5 ii : 東芝シリコン製トスパール120 (平均粒径2 $\mu$ m)

UV吸収剤: 2, 2'-p-フェニレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)

#### 実施例 2 1 ~ 2 4

前記実施例 1 6 ~ 2 0 において、合成例 1 ~ 3 で得たポリカーボネート樹脂に、

10 トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイトを 0. 0 5 部、  
 オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)  
 プロピオネート 0. 0 1 部、ペンタエリスリトールテトラステアレート 0. 0 3  
 部を混合し、表 7 の記載量になるように調整した蛍光増白剤 (日本化薬工業 (株)  
 製カヤライト OS)、紫外線吸収剤として 2, 2'-p-フェニレンビス (3, 1

15 -ベンゾオキサジン-4-オン) を添加混合したものを、ペント付押出機により

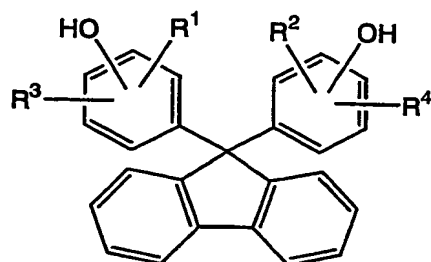
押出機温度280～320℃、ダイス温度290～330℃、ペント部の真空度を27 kPaに保持して、熔融押出ししペレット化した。このペレットを120℃、4時間乾燥後、100×100×2mmのキャピティー内に高さ50μmのマイクロプリズムのスタンパーを挿入し、シリンダー温度330℃、金型温度117℃  
5 で導光板を成形した。得られた導光板を評価した結果を表7に示す。

表 7

	P.C (重量部)	UV吸収剤 (重量部)	蛍光増白剤 (重量部)	導光性 平均輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	輝度ムラ (%)	屈折率
実施例21	A 100	1.0	0	5900	95	1.60
実施例22	B 100	1.0	0	5700	95	1.62
実施例23	C 100	1.0	0	5600	94	1.62
実施例24	A 100	1.0	0.02	5800	96	1.60

## 請 求 の 範 囲

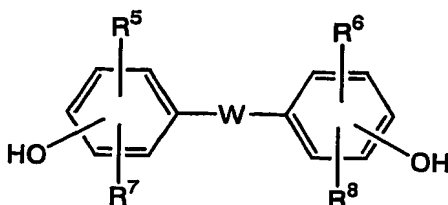
1. 全芳香族ジヒドロキシ成分中の5～95モル%が下記一般式〔1〕で表わされるフルオレン骨格含有ジヒドロキシ化合物(1)、



...〔1〕

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、またはハロゲン原子である。〕および

- 10 95～5モル%が下記一般式〔2〕で表わされるジヒドロキシ化合物(2)



...〔2〕

- 〔式中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、Wは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO<sub>2</sub>、COまたはCOO基である。〕

である芳香族ジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体(A)であって、該ポリカーボネート共重合体中に含有されるフルオレン-9-オンの含有量

が15 ppm以下であることを特徴とするポリカーボネート共重合体。

2. 該ポリカーボネート共重合体中に含有されるフルオレン-9-オンの含有量が5 ppm以下である請求項1記載のポリカーボネート共重合体。

5

3. 全芳香族ジヒドロキシ成分中の15～85モル%が前記一般式〔1〕で表わされるフルオレン骨格含有ジヒドロキシ化合物および85～15モル%が前記一般式〔2〕で表わされるジヒドロキシ化合物(2)である芳香族ジヒドロキシ成分である請求項1記載のポリカーボネート共重合体。

10

4. 一般式〔1〕で表わされるフルオレン骨格含有ジヒドロキシ化合物が9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンまたは、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンである請求項1記載のポリカーボネート共重合体。

15

5. 一般式〔2〕で表わされるジヒドロキシ化合物が2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルペンゼンおよび1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンからなる

20 群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のポリカーボネート共重合体。

6. 該芳香族ポリカーボネート共重合体は、その5gを塩化メチレン50mlに遮光状態にて溶解した溶液を光路長30mmで測定されたb値が5.0以下である請求項1記載のポリカーボネート共重合体。

25

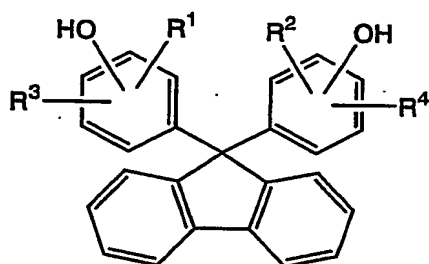
7. 該ポリカーボネート共重合体は、硫黄化合物含有量が硫黄原子として50 ppm以下である請求項1記載のポリカーボネート共重合体。

8. 該ポリカーボネート共重合体は、その共重合体の末端クロロホーマート基に基づく塩素含有量が10ppm以下でありかつ末端水酸基(OH)の含有量が250ppm以下である請求項1記載のポリカーボネート共重合体。

- 5 9. 前記一般式[1]で表わされるフルオレン骨格含有ジヒドロキシ化合物(1)および前記一般式[2]で表わされるジヒドロキシ化合物(2)を有機溶媒中ホスゲンと酸結合剤の存在下に重合反応しポリカーボネート共重合体を製造する方法において、該重合反応は実質的に分子状酸素の非存在下で実施することを特徴とする請求項1記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。

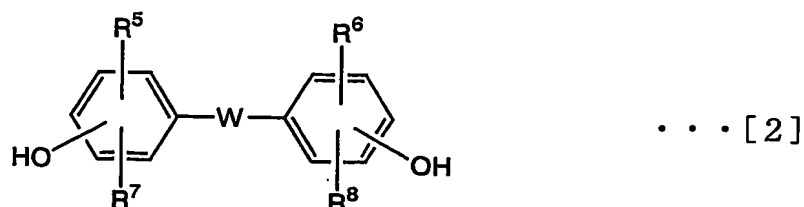
10

10. A) 全芳香族ジヒドロキシ成分中の5～95モル%が下記一般式[1]で表わされるフルオレン骨格含有ジヒドロキシ化合物(1)



... [1]

- 15 [式中、R¹～R⁴はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、またはハロゲン原子である。] および  
95～5モル%が下記一般式[2]で表わされるジヒドロキシ化合物(2)



[式中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、Wは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO<sub>2</sub>、COまたはCOO基である。]

である芳香族ジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体(A)であつて、該ポリカーボネート共重合体中に含有されるフルオレン-9-オンの含有量が15ppm以下であることを特徴とするポリカーボネート共重合体(A) 10 0重量部および

B) 紫外線吸収剤(B) 0.01～5重量部よりなるポリカーボネート組成物。

11. 該紫外線吸収剤(B)は該ポリカーボネート共重合体(A)に均質に分散しうるものでありかつその共重合体(A)の熔融成形条件下において安定である 15 請求項10記載のポリカーボネート組成物。

12. 該ポリカーボネート共重合体(A)から形成された厚み2mmの成形板に300～400nmの照射強度15mW/cm<sup>2</sup>の水銀ランプを7日間照射後の黄色度(YI)の変化量を $\Delta YI_0$ 、該ポリカーボネート共重合体(A)および 20 該紫外線吸収剤(B)からなるポリカーボネート樹脂組成物から形成された厚み2mmの成形板に300～400nmの照射強度15mW/cm<sup>2</sup>の水銀ランプを7日間照射後の黄色度変化を $\Delta YI_1$ とし、紫外線吸収剤(B)による耐光性改善効果の程度( $R_{YI}$ )を

$$R_{YI} = (1 - \Delta YI_1 / \Delta YI_0) \times 100 \quad (\%)$$

としたとき、

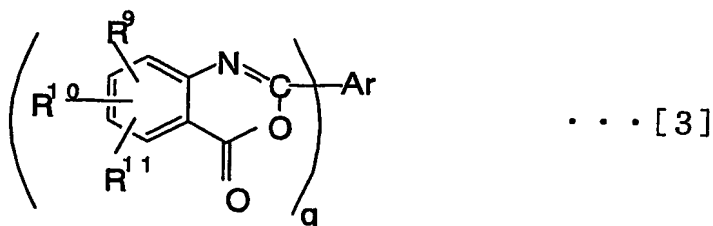
$$R_{YI} \geq 50\%$$

であることを特徴とする請求項10記載のポリカーボネート組成物。

- 5 13. 該紫外線吸収剤(B)は、それを塩化メチレン中に10mg/Lの濃度で溶解した際の光路長1cmで測定した360nmにおける吸光度( $A_{360nm}$ )が0.5以上でありかつ400nmにおける吸光度( $A_{400nm}$ )が0.01以下の紫外線吸収剤である請求項10記載のポリカーボネート組成物。
- 10 14. 該ポリカーボネート共重合体(A)100重量部に対して該紫外線吸収剤(B)を2重量部添加したポリカーボネート組成物のガラス転移温度を $T_g'$ 、該紫外線吸収剤(B)を添加していないポリカーボネート共重合体(B)のガラス転移温度を $T_g$ としたとき、 $T_g$ が150℃以上でありかつ
- $$T_g - T_g' \leq 5^\circ\text{C}$$
- 15 を満たす、請求項10記載のポリカーボネート組成物。
15. 該紫外線吸収剤(B)は、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、トリアジン系またはベンゾオキサジン系の紫外線吸収剤である請求項10記載のポリカーボネート組成物。

20

16. 紫外線吸収剤(B)は、下記一般式[3]で表わされるベンゾオキサジン系の紫外線吸収剤である請求項10記載のポリカーボネート組成物。



[式中、 $R^9 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して水素原子、芳香族炭化水素基を含有してもよい炭素数1～9の炭化水素基またはハロゲン原子を示し、 $A_r$ は炭素数6～15の $q$ 価の芳香族炭化水素基、 $q$ は1, 2または3の整数を示す。]

5

17. 請求項1記載のポリカーボネート共重合体(A)より形成された成形品。

18. 請求項1記載のポリカーボネート共重合体(A)より形成されたフィルムまたはシート。

10

19. 請求項10記載のポリカーボネート組成物より形成された成形品。

20. 請求項10記載のポリカーボネート組成物より形成されたフィルムまたはシート。

15

21. 請求項1記載のポリカーボネート共重合体(A)より形成された成形品の表面に、紫外線吸収剤を含有するポリマー組成物よりなる層が被覆された耐光性成形品。

20 22. 請求項1記載のポリカーボネート共重合体(A)より形成されたフィルムまたはシートの両面或いは片面に、紫外線吸収剤を含有するポリカーボネート組成物からなる層を積層させた複合フィルムまたはシート。

25 23. 請求項1記載のポリカーボネート共重合体(A) 99.7～80重量部および透明微粒子0.3～20重量部よりなるポリカーボネート組成物より形成された光拡散板。

24. 該ポリカーボネート組成物は、ポリカーボネート共重合体(A) 100重



量部に対し、さらに紫外線吸収剤（B）を0.01～5重量部を含有している請求項23記載の光拡散板。

25. 該ポリカーボネート組成物は、ポリカーボネート共重合体（A）100重量部に対し、さらに蛍光増白剤を0.0005～0.1重量部を含有している請求項23記載の光拡散板。

26. 該透明微粒子は、1～30  $\mu\text{m}$ の平均粒径を有する請求項23記載の光拡散板。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14458

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G64/06, C08K5/3437, C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G64/00-64/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-83489 A (Teijin Ltd.), 30 March, 2001 (30.03.01), Column 1, lines 2 to 30 (Family: none)	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 December, 2003 (03.12.03)

Date of mailing of the international search report  
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 64/06、C08K 5/3437、C08L 69/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 64/00-64/42

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-83489 A (帝人株式会社) 2001. 03. 30、第1欄第2-30行 (ファミリーなし)	1-26

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**